Zur

Kenntnis der Thiosemicarbazide der Naphtalinreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 18. JULI 1894

VON

Hugo Biermann

aus Crefeld.

OPPONENTEN:

Herr cand. phil. H. Illgen.
„ cand. phil. G. Reich.
„ Dr. phil. G. Pistor.

BERLIN
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0120

Seiner Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

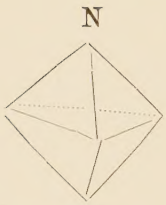
Einleitung.

Diejenigen Fälle von Isomerie, welche sich durch Strukturverschiedenheit im Sinne der gewöhnlichen Formelisomerie nicht erklären lassen, werden zur Zeit fast durchweg auf Verschiedenheiten in der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül zurückgeführt. Für eine derartige Isomerie hat man die Bezeichnung geometrische oder stereochemische gewählt.

Werden drei Affinitäten des Kohlenstoffs durch ein mehrwehrtiges Element z. B. Stickstoff gesättigt, so liegt die Annahme nahe, dass die Valenzen des eingetretenen Stickstoffatoms sich in gleicher Weise anordnen, wie die ersetzten Wasserstoffatome. Von dieser Voraussetzung ausgehend stellten Hantzsch und Werner folgende Grundhypothese über die Richtung der Valenzen des Stickstoffatoms auf:

„Die drei Valenzen des Stickstoffatoms sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tatraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird".

Nach dieser Vorstellung würde den Cyan-Verbindungen folgendes räumliche Symbol zukommen



Bei derartigen Körpern kann natürlich von Isomerie in Bezug auf das Stickstoffatom keine Rede sein. Vergleicht man jedoch CH = CH mit xC = N, so darf man auch den Verbindungen xyC = (CH)z solche von der Zusammensetzung xyC = Nz an die Seite stellen. Und wenn im ersteren Falle die fumaroïde und maleïnoide Form:

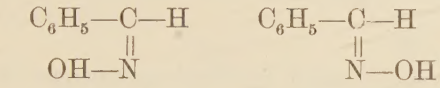
$$\begin{array}{ccc} x\text{—}C\text{—}y & \qquad & x\text{—}C\text{—}y \\ \| & & \| \\ H\text{—}C\text{—}z & & z\text{—}C\text{—}H \end{array}$$

auftritt, so ist das gleiche auch bei den entsprechenden Stickstoffverbindungen denkbar:

$$\begin{array}{ccc} x\text{—}C\text{—}y & \qquad & x\text{—}C\text{—}y \\ \| & & \| \\ N\text{—}z & & z\text{—}N \end{array}$$

Eine solche Anschauung liesse sich mit Leichtigkeit auf Stickstoffverbindungen übertragen, denen man eine doppelte Bindung zwischen zwei Stickstoffverbindungen zuschreibt. Die Hauptbedingung für den Eintritt der Isomerie ist die Unsymmetrie des Moleküls. Es gelang Hantzsch und Werner den Nachweis zu erbringen, dass an einer ganzen Reihe von Oximen unsymmetrischer Ketone und Aldehyde stereochemische Isomerie vorhanden ist, während man bei den entsprechenden Verbindungen symmetrischer Konstitution vergeblich nach einer solchen Isomerie fahndete. Das Oxim des Benzaldehyds liess sich in zwei isomeren

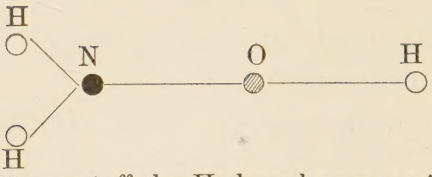
Körpern darstellen, denen dieser Theorie gemäss folgende Formeln zukommen:



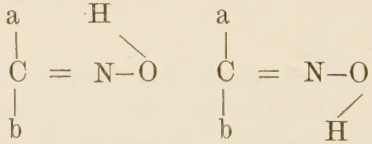
Das Verhalten gegen Phenylcyanat (Goldschmidt. Ber. XXII. 3,113) liess in der That deutlich erkennen, dass beiden Körpern gleiche Struktur gemeinsam ist. Bei der Behandlung mit diesem Cyanat bildeten sich isomere Carbaminsäureester der Oxime. Das entstandene Carbanilidoisobenzaldoxim lagerte sich erstaunlich leicht in den isomeren Körper um. Es genügten schon Spuren von Salzsäure, um diese Umwandlung glatt herbeizuführen. Dies ist jedoch nur erklärlich, wenn man von einer Strukturverschiedenheit abstrahiert.

Auch an Hydrazonen wurden derartige Isomerieerscheinungen beobachtet und zwar zuerst an dem Hydrazon der Ortho-nitro-phenylglyoxylsäure. Aus Diphenylhydrazin selbst liessen sich zwei isomere Körper gewinnen.

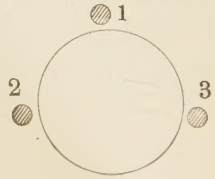
Während Hantzsch und Werner diese Erscheinungen ganz allgemein auf eine Eigenschaft des Stickstoffatoms zurückführten, suchte V. Meyer den Grund für das Eintreten der Isomerie in einer Eigentümlichkeit der Hydroxylamin- bezw. Hydrazinverbindungen. Ausgehend von den Anschauungen von van't Hoff und Wislicenus, dass bei Methanderivaten mit verschiedenen Substituenten die Gestalt des Tetraëders von der regulären abweicht infolge der Anziehung, welche die Substituenten auf einander ausüben, setzte er ein gleiches beim Hydroxylamin voraus:



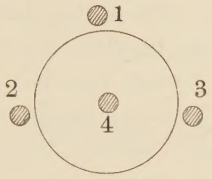
Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe würde demnach sowohl von Sauerstoff als auch von Stickstoffatom angezogen. Da man sich nun die Valenzen des Sauerstoffs wie diejenigen aller anderen Elemente beweglich denkt, so kann denn auch dieses Wasserstoffatom eine Stellung aufsuchen, in der es sowohl dem Sauerstoff als auch dem Stickstoff nahe ist. Da das zwischenliegende Sauerstoffatom eine Annäherung in gerader Linie an den Stickstoff hindert, so ist es gezwungen aus der im obigen Schema dargestellten Ebene herauszutreten. Durch eine solche Vorstellung wird das Hydroxylaminmolekül zu einem räumlichen Gebilde, welches nach Analogie des Kohlenstoffs stereochemische Isomerie verursachen kann. Man könnte z.B. zwei unsymmetrische Oxime durch folgende Formeln wiedergeben:



Der englische Forscher Pickering hat in jüngster Zeit eine Theorie aufgestellt, die sich wesentlich von der Hantzschen einerseits und der von V. Meyer andererseits unterscheidet (J. Chem. Soc. 93. 1069). Derselbe denkt sich die Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs symmetrisch auf einem Kreise verteilt:



Für den Fall der Fünfwertigkeit des Stickstoffs treten die neu eintretenden Gruppen symmetrisch zu den drei vorhandenen:

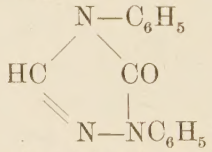


Das fünfte Atom hat man sich hinter 4 liegend zu denken. Wir können nunmehr eine Ebene durch den Komplex legen, die zwei unsymmetrische Hälften liefert. Demnach sind alle die Erscheinungen zu erwarten, die das unsymmetrische Kohlenstoffatom aufzuweisen hat, und in der That hat man beim fünfwertigen Stickstoff optische Aktivität beobachtet (Le Bel. Compt. rend. 110. 114. 112. 724).

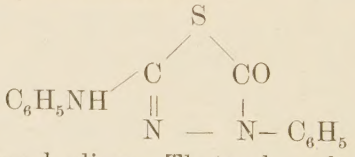
Bei den Oximen denkt sich Pickering das Kohlenstofftetraëder an das Stickstoffatom z. B. in den Punkten 1,2 gebunden. Die Hydroxylgruppe nähme die Stellung 3 ein. Im Falle einer äusseren Anziehung könnte sie jedoch auch die Stellung 4 oder 5 einnehmen, je nachdem die Beeinflussung nach der einen oder der anderen Seite hin stärker wäre.

In neuerer Zeit wies W. Marckwald (Ber. 25. 30. 98) nach, dass auch die Thiosemicarbazide die Fähigkeit aufweisen in zwei stereoisomeren Körpern aufzutreten. Durch Verschiedenheit der Struktur liess sich das Vorhandensein zweier verschiedenen Formen nicht erklären; denn alle Strukturformeln, die man zur Erklärung heranzog, erwiesen sich als unzulänglich. Dagegen ergab das Verhalten gegenüber einer Lösung von Phosgen in Toluol das Vorliegen einer stereochemischen Isomerie. Bei der Behandlung der niedrig

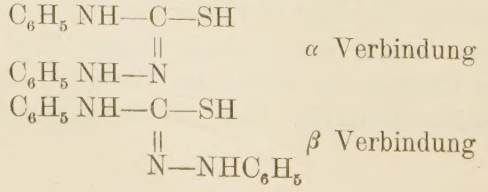
schmelzenden Modifikation des Diphenylthiosemicarbazids mit Phosgen resultierten zwei Produkte von völlig verschiedenen Eigenschaften. Die eine Verbindung erwies sich durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als isomer mit Phenylanylthiobiazolon. Im Gegensatz zu diesem Körper besitzt dieselbe jedoch saure Eigenschaften: sie löst sich in Alkali und bildet Salze mit den Schwermetallen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Hydrosulfürgruppe in ihr enthalten ist, wofür am sichersten das durch Einwirkung von Jodmethyl erhaltene Produkt spricht. Es bildet sich nämlich eine um eine Methylgruppe reichere Base, die beim Kochen mit Natronlauge Methylmercaptan abspaltet. Durch Oxydation gelingt es den Schwefel zu eliminieren und man erhält eine sehr schwach basische Verbindung von der Form:



Die entsprechende höher schmelzende Verbindung des Carbazids gab bei der Behandlung mit Phosgen nur Phenylanylthiobiazolon



Auf Grund dieser Thatsachen legte Marckwald den beiden Carbaziden folgende Formeln bei:



Experimenteller Teil.

Unter dem Namen „Thiosemicarbazide“ versteht man solche Thioharnstoffe, die bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Senföle entstehen und die sich vom normalen Thioharnstoff dadurch ableiten, dass ein Wasserstoffatom desselben durch die Gruppe NR_1H oder NR_1R_2 ersetzt wird. (Vergl. E. Fischer, Ann. 190, 122.) Ausser E. Fischer haben besonders M. Freund (Ber. 24. 2. 4178), Dixon (Chem. Soc. 1889, 55, 302; 1890. 57, 257; 1892. 67, 1012), Avenarius (Ber. 24. 1, 269) und W. Marckwald (Ber. 25. 2. 30. 98) diese Körperklasse untersucht. Dem Letzteren gelang es nachzuweisen, dass die Thiosemicarbazide der stereochemischen Isomerie fähig sind. Die beiden isomeren Körper unterschied er durch die Bezeichnung *α* und *β* Verbindung. Erhitzt man die *α* Verbindung über ihren Schmelzpunkt, so lagert sie sich in ihr Isomeres um und sie zeigt diese Umwandlung dadurch an, dass sie im Schmelzröhrchen erstarrt. Die Untersuchungen dieser Art hatte Marckwald bisher nur auf Senföle aus der aliphatischen und aromatischen und auf Hydrazine aus der Benzolreihe ausgedehnt. Dixon hatte versucht, auch bei den Derivaten der Naphtalin-

reihe eine solche Isomerie nachzuweisen. Diese Versuche hatten jedoch kein positives Ergebnis.

Auf Anregung des Herrn Dr. Marckwald und unter Beratung durch Herrn Dr. Berndt suchte ich nach Fällen von Stereoisomerie bei den Thiosemicarbaziden der Naphtalinreihe. Wie ich gleich vorausnehmen will, zeigten diese Körper im allgemeinen keine Isomerie. Nur an wenigen Beispielen lag eine solche vor. Im Gegensatz zu Dixon, der die Hydrazine und Senföle in der Hitze auf einander einwirken liess, arbeitete ich unter Verhütung jeder Wärmezufuhr.

Thiosemicarbazide aus α-Naphthylsenföl.

(1) Phenyl (4) α Naphtylthiosemicarbazid.

Dieser Körper wurde von Dixon durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von Naphtylsenföl und Phenylhydrazin erhalten. Ich erhielt das gleiche Produkt, indem ich zu einer Lösung von α-Naphtylsenföl in Benzol allmählich Phenylhydrazin unter Kühlung eintrug. Der Schmelzpunkt 183 stimmte mit dem von Dixon angegebenen (Chem. Soc. 1892. 61. 1012) überein.

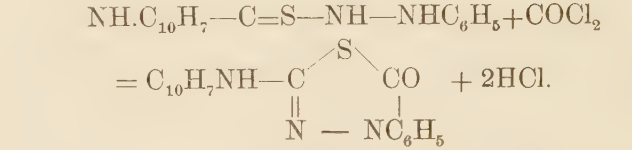
Bei wiederholten Versuchen, durch Erhitzen über die Temperatur des Schmelzpunktes eine Umlagerung des Harnstoffes herbeizuführen, wurde beim Umkrystallisieren nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Auch Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung führte nicht die Bildung eines höher schmelzenden Produktes herbei.

Einwirkung von Phosgen auf (1) Phenyl (4) α Naphtylthiosemicarbazid.

Es konnte nunmehr die Möglichkeit vorliegen, dass das so gewonnene Carbazid doch die niedrig schmelzende Modifikation repräsentiere, die in diesem Falle vielleicht stabiler als die isomere Form war. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Harnstoff der Einwirkung von Phosgen ausgesetzt. Etwa 10 g des Carbazids wurden allmählich in eine überschüssige Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol eingetragen. Da sich eine starke Erwärmung bemerkbar machte, war Wasserkühlung nötig. Nachdem man durch häufiges Umschütteln dafür gesorgt hatte, dass an der Gefässwandung haftende Teile des Carbazids von der Lösung benetzt schienen, wurde die breiige Masse sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden goss man den Inhalt des Gefässes in eine flache Schale und strich nach Abdunstung der Hauptmenge des Lösungsmittels die Masse auf Thon. Eine Probe des sorgfältig getrockneten Produktes wurde alsdann mit einer koncentrierten Lösung von Ammoniak versetzt. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure entstand jedoch kein Niederschlag. Der übrige Teil des Rohproduktes wurde deshalb in Benzol aufgenommen, in dem sich der grössere Teil in der Hitze löste. Von dem ungelöst bleibenden Teil filtrierte man unter Anwendung des Heisswassertrichters ab. Aus dem gelb gefärbten Filtrat schied sich nach kurzem Stehen ein weisses flockiges Produkt ab. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert in winzig kleinen Nädelchen erhalten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 160°.

Das Produkt ist in Aceton in der Kälte, in Eisessig in der Wärme löslich. Von Wasser wurde es

nicht aufgenommen. Die Reaktion dürfte sich nach folgender Gleichung vollziehen:



Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,2482 g Substanz lieferten 0.1845 g $BaSO_4$

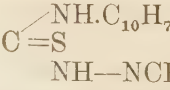
II. 0,3275 g Substanz lieferten 37,8 ccm Stickstoff bei 19° und 771,8 mm. Druck.

III. 0,2113 g Substanz lieferten 0,5235 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3SO$			Gefunden		
C_{18} =	216	67,71%	67,53	—	—
H_{13} =	13	4,08	4,21	—	—
N_2 =	42	13,16	—	13,47	—
S =	32	10,03	—	—	10,19
O =	16	5,02	—	—	—
Summa	319	100,00			

Das Verhalten des Carbazids gegenüber Phosgen hatte somit ergeben, dass in ihm die höher schmelzende Modifikation vorlag.

(1)Methylphenyl(4)αNaphtylthiosemicarbazid.



Zu einer Lösung von α Naphtylsenföl in Benzol wurde allmählich Methylphenylhydrazin hinzugefügt. Nach wenigen Stunden schieden sich weisse rundliche Krystallindividuen ab. Der Schmelzpunkt der durch

Waschen mit Alkohol und Aether gereinigten Substanz lag bei 159° und blieb nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant.

Der Harnstoff ist in kochendem Eisessig, Chloroform, Alkohol löslich, in Aether und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich. Gegen Umlagerungsversuche zeigte er sich beständig. Nach den Erfahrungen Marckwalds sind die aus disubstituierten Hydrazinen dargestellten Thiosemicarbazide nicht der Isomerie fähig.

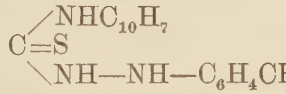
Analyse:

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3S$. Mol.Gew. 307.

0,2413 g Substanz gaben 0,1836 g $BaSO_4$.

	Gefunden.
10,42% S.	10,44.

(1)p.Tolyl(4)αNaphtylthiosemicarbazid.



Das zur Herstellung dieser Verbindung nötige p. Tolylhydrazin wurde aus dem käuflichen p. Tolylhydrazinchlorhydrat durch Zersetzen seiner wässrigen Lösung durch Natronlauge in der Kälte gewonnen. Die ausgeschiedenen blassrötlich gefärbten Blättchen wurden aus wenig Alkohol umkrystallisiert und wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit sofort zur weiteren Verarbeitung benutzt. Brachte man molekulare Mengen des Hydrazins mit α Naphtylsenföl zusammen, so setzten sich nach 24 stündigem Stehen unter dem Vacuum-Exsiccator aus der roten Lösung gelblich gefärbte Krystallkrusten ab. Der Schmelzpunkt des

rohen Produktes lag bei 184° und veränderte sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht.

Die Substanz geht in Aceton, Alkohol, Aethylacetat leicht in Lösung, von Aether und Ligroïn wird sie nicht aufgenommen. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt liess sich kein isomeres Produkt fassen.

0,239 g Substanz gaben 0,1865 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3S$ Mol. Gew. 307.

	Gefunden:
10,42 %	10,71.

(1)o.Tolyl(4)αNaphtylthiosemicarbazid.

In eine Lösung von αNaphtylsenföl in Ligroïn trug man allmählich die berechnete Menge o.Tolylhydrazin ein. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich dicht zusammengeballte Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt 176° betrug.

Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser.

0,2431 g Substanz ergab 0,1835 g $BaSO_4$.

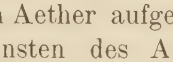
Berechnet	Gefunden
10,42 %	10,37 %

(1) p.Bromphenyl—(4)αNaphtylthiosemicarbazid.

Das benutzte p.Bromphenylhydrazin wurde nach der von Michaelis (Ber. 26.2190) angegebenen Methode dargestellt. Salzsaures Phenylhydrazin, in koncentrierter Salzsäure suspendiert, wurde bei 0° allmählich mit der berechneten Menge Brom versetzt. Das Phenylhydrazinchlorhydrat geht zum Teil als Bromdiazobenzolchlorid in Lösung, zum anderen Teil bildet sich das salzsaure Salz des p.Bromphenylhydrazins als breiige, schwach rötlich gefärbte Masse. Dieses wurde abgesaugt und

in heissem Wasser zur Lösung gebracht. Durch Zusatz von Natronlauge gewann man die rohe Base mit nicht unbedeutenden Verunreinigungen. Das Rohprodukt wurde in Aether aufgenommen und abfiltriert. Nach dem Abdunsten des Aethers blieben gelblich braune Nadeln vom Schmelzpunkte 106° zurück. Dieselben wurden in Alkohol gelöst und mit einer gleichen Lösung von Senföl zusammengebracht. Fast momentan bildeten sich schneeweisse an der Gefässwandung haftende Sternchen, die bei 185° schmolzen.

Der Harnstoff ist in Alkohol in der Wärme nur schwer löslich, leichter in Aethylacetat und Aceton.



Analyse: 0,2613 g Substanz gaben 0,1644 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_3SBr$	
Mol. Gew. 372	Gefunden
8,6% S	8,64

α(1,4)Dinaphtylthiosemicarbazid.

Das käufliche α Naphtylhydrazinchlorhydrat wurde in Wasser aufgenommen und längere Zeit erhitzt. Alsdann filtrierte man von beträchtigen ungelöst bleibenden Mengen ab und zersetzte das Filtrat durch Natronlauge. Es schied sich die Base in weissen Flocken ab. Das so erhaltene Produkt wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet. An der Luft färbte sich die Base blau und sie zeigte den charakteristischen

Naphtylamingeruch. Nunmehr nahm man die Masse in Alkohol-Aether auf. Nach Einmengung des Filtrats krystallisierte eine schmutzig braungefärbte Krystallmasse aus. Zur Reinigung wurde dieselbe aus Wasser umkrystallisiert und als hellfarbiges, an der Luft schnell braun werdendes Produkt erhalten.

Löste man die Base in Benzol und versetzte sie allmählich mit der berechneten Menge α Naphtylsenföl, so schieden sich alsbald kleine schwach gelblich gefärbte Nädelchen aus der roten Lösung ab. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte der Harnstoff den Schmelzpunkt von 192°. Ein isomerer Körper wurde nicht erhalten.

Löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

0,2252 g Substanz lieferten 0,1524 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$	
Mol. Gew. 343	Gefunden:
9,33 % S	9,28.

(1)β(4)αDinaphtylthiosemicarbazid.

Aus der alkoholischen Lösung von β Naphtylhydrazin und α Naphtylsenföl scheiden sich schuppenförmige weisse Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 207° lag.

Die Verbindung wird von Benzol, Aether, Alkohol schwer aufgenommen, in Chloroform, Eisessig, Aceton ist sie löslich.

Analyse: 0,2673 g Substanz lieferten 0,1855 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
9,33 %	9,54.

Thiosemicarbazide aus βNaphtylsenföl.

Während die Carbazide aus αNaphtylsenföl in keinem einzigen Falle Isomerie zeigten, wiesen die Harnstoffe aus βNaphtylsenföl in zwei Fällen diese Erscheinung auf. Das zur Darstellung benutzte Senföl stellte man aus dem βDinaphtylthioharnstoff dar und man befolgte genau die Anweisung von Mainzer (Ber. 16. 2017b). Allein die Ausbeute betrug nur 10% der theoretischen. Dieselbe besserte sich wesentlich als man auf die Darstellung und Reinigung des Harnstoffs grössere Sorgfalt verwendete. βNaphtylamin wurde in Alkohol gelöst mit Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Kalilauge unter Rückfluss 3—4 Stunden erhitzt. Schon nach Verlauf einer halben Stunde begann die Krystallisation. Das nunmehr auftretende heftige Stossen beseitigte man durch Einwerfen von Thonstückchen. Nachdem nur noch eine schwache Schwefelwasserstoffentwicklung zu verspüren war, goss man den Kolbeninhalt in eine grössere Menge mit Salzsäure angesäuerten Wassers. Der Harnstoff, anfangs stark gelb gefärbt, setzte sich dann als weisse dichte Masse zu Boden und konnte mittelst Thonfilter abgenutscht werden. Da der Harnstoff in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, muss auf das Umkrystallisieren verzichtet werden und man hat deshalb das Auswaschen möglichst sorgfältig zu betreiben. Das Produkt wurde wiederholt mit Alkohol digeriert, mit Aether nachgewaschen und dann auf Thon getrocknet. Je 10 g dieses Harnstoffs wurden mit 25 g Phosphorsäure (63% Anhydridgehalt) unter Zusetzung von 2—3 g Phosphorsäureanhydrid in einem grosseren Rundkolben erhitzt. Unter heftigem Blasenwerfen ging

die Bildung des Senföls vor sich und nach circa 10 Minuten war die Reaktion beendet. Alsdann wurde das Senföl unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Im Kühlrohr setzten sich hellgelbe Krusten ab, die aus Aether umkrystallisiert wurden. Man erhielt so lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 61°, die keine Spur Geruch aufwiesen.

(1)pTolyl—(4)βNaphtylthiosemicarbazid.

Wurde eine Lösung von β Naphtylsenföl in Benzol allmählich mit der molekularen Menge p.Tolylhydrazin versetzt, so begann schon nach wenigen Minuten die Krystallisation. Man erhielt nach dem Absaugen kleine weisse Nadeln, die zunächst auf Fliesspapier und dann über Schwefelsäure im Vacuum-Exsiccator getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 125° gefunden. Erhitzte man jedoch allmählich höher, so erstarrte die geschmolzene Masse und 60° höher trat wieder Verflüssigung ein.

Die Verbindung geht in Alkohol, Eisessig, Chloroform in Lösung, von Wasser bleibt sie unangegriffen. Analyse:

0,2205 g Substanz ergab 0,1653 g $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{17}N_3S$	Mol. Gew. 308
10,42% S	10,29.

Erhitzte man die Lösung dieses Harnstoffs in Alkohol nur kurze Zeit unter Zusatz einer Spur Salzsäure, so zeigte sich das ausgeschiedene Produkt verschieden von dem Ausgangsmaterial. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 184° unter starker Zersetzung. Die

Analyse ergab, dass auch in diesem Produkt das erwartete Carbazid vorlag.

0,2731 g Substanz lieferten 0,213 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
10,42 % S	10,69.

Die Lösungsverhältnisse waren dieselben wie bei der niedrig schmelzenden Verbindung, nur dauert die Auflösung längere Zeit. Wenn man sich der Hantzschen Schreibweise bedient, dürften den beiden Harnstoffen folgende Formeln zukommen:

$$\left.\begin{array}{l} C_{10}H_7NH-C-SH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3\,C_6H_4\,NH-N \end{array}\right\}$$ α Verbindung Schmelzpunkt 125°.

$$\left.\begin{array}{l} C_{10}H_7NH-C-SH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad N-NHC_6H_4CH_3 \end{array}\right\}$$ β Verbindung Schmelzpunkt 184°

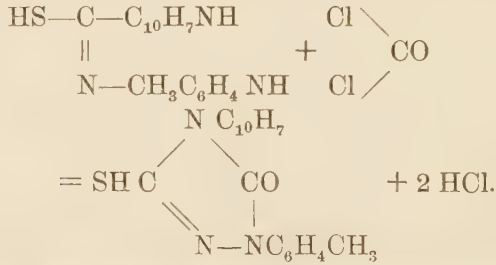
Einwirkung von Phosgen auf (1)p.Tolyl(4)β-Naphtylthiosemicarbazid.

Zum Nachweis, ob den beiden Harnstoffen in der That die oben angegebene Konstitution zukommt, wurden dieselben der Einwirkung von Phosgen ausgesetzt. 8 g der α Verbindung trug man allmählich unter Kühlung in die berechnete Menge Phosgenlösung ein. Der Harnstoff färbte sich beim Eintragen braungelb, und es begann eine reichliche Salzsäureentwicklung. Im übrigen wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung des Phenylnaphtylamidothiobiazolons. Behandelte man eine geringe Menge des beim Verdunsten der Toluollösung erhaltenen Rohproduktes mit Sodalösung und filtrierte ab, so entstand auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat ein Niederschlag. Alsdann wurde die übrige Menge des Rohproduktes längere Zeit mit Sodalösung erhitzt

Beim Ansäuern der erkalteten alkalischen Lösung erhielt man einen dichten Krystallbrei. Derselbe wurde abgesaugt und zur Entfernung des in überschüssiger Salzsäure unlöslichen Chlornatriums mit Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde die Substanz aus einem Gemenge von gleichen Teilen Alkohol und Benzol umkrystallisiert.

Das erhaltene Produkt ist in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Eisessig und Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 275° gefunden. Die Ausbeute betrug etwas mehr als 1 g.

Der Körper stellt das Naphtyl - p.Tolylbiazolonyl - μ - mercaptan dar und die Reaktion dürfte in folgender Weise vor sich gehen:



Die Konstitutionsformel erklärt den Säurecharakter des Körpers.

Analyse:

0,1833 g Substanz lieferten 0,4595 g CO_2 und 0,0772 g H_2O
0.225 g Substanz gaben 24,2 ccm N bei 18° und 765 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3SO$:		Gefunden:	
C_{19} = 228	68,48 %	68,3	—
H_{15} = 15	4,5	4,69	—
N_3 = 42	12,62	—	12,5
O = 16	4,8	—	—
S = 32	9,6	—	—
Summa 333	100,00		

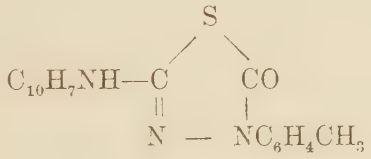
Der bei der Behandlung mit Sodalösung ungelöst gebliebene Teil wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der heissen Lösung schieden sich alsbald gallertartige Massen aus. Der Schmelzpunkt der nochmals umkrystallisierten Substanz lag bei 210°.

Löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse:
0,1613 g Substanz ergaben 0,4047 g CO_2 und 0,067 g H_2O.
0,2995 g Substanz lieferten 33,2 ccm N bei 21° und 759 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
C — 68,48 %	68,32 %
H — 4,5	4,58
N — 12,62	12,59

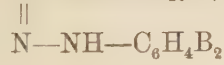
Demnach lag also der isomere Körper, das Thiobiazolon, vor und man konnte ihm folgende Konstitution zuschreiben:



p. Tolyl β naphtylamidothiobiazolon.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die β Verbindung entstand allein diese Verbindung.

α (1) p. Bromphenyl (4) β Naphtylthiosemicarbazid.



Aus einer Lösung von β Naphtylsenföl und p. Bromphenylhydrazin in Benzol schieden sich nach kurzem Stehen hübsch ausgebildete Krystallblättchen aus. Trocknete man die Substanz im Luftbade, so lag ihr Schmelzpunkt bei 202°. Liess man dagegen das zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresste Carbazid über Schwefelsäure im Vacuum-Exsiccator sich entfeuchten, so fand man den Schmelzpunkt bei 183°. Bei höherer Temperatur trat lebhafte Zersetzung ein.

Die Verbindung ist in Alkohol nur bei einem bedeutenden Ueberschuss des Lösungsmittels löslich, von Aceton wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen.

Analyse: 0.2433 g Substanz lieferten 0,1562 g $BaSO_4$ Mol. Gew. 372.

Berechnet für: $C_{17}H_{14}N_3SBr$	Gefunden:
8,6% S.	8,79

Wurde dieses Carbazid in alkoholischer Lösung mit wenigen Tropfen Salzsäure erhitzt, so krystallisierte in langen Nadeln ein Körper vom Schmelzpunkt 202° aus. Man erhält diesen Körper auch, wenn man β Naphtylsenföl und p. Bromphenylhydrazin in der Siedehitze auf einander einwirken lässt.

Die Analyse ergab, dass in der That der isomere Körper vorlag.

0,2362 g Substanz lieferten 0.145 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
8,6% S	8,42.

Einwirkung von Phosgen auf (1) p. Brom-phenyl (4) β naphtylthiosemicarbazid.

Etwa 10 g des Harnstoffs trug man unter den nötigen Vorsichtsmassregeln langsam in die Chlor-

kohlenoxydlösung ein. Das nach dem Abdunsten des Toluols zurückgebliebene krümliche Produkt kochte man mit Sodalösung aus. Beim Ansäuern des alkalischen Filtrats entstand ein weisser Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt und aus Aethylacetat umkrystallisiert. Man erhielt winzig kleine Nadeln vom Schmelzpunkte 278°.

Der Körper wird aufgenommen von Benzol, Aceton und Eisessig.

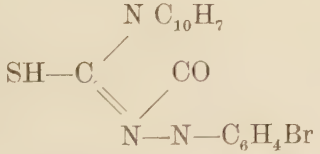
Die Ausbeute war sehr gering. Sie betrug etwa 0,8 g.

Analyse: 0,1845 g Substanz gaben 0,3452 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{12}N_3SBrO$

Mol. Gew. 398	Gefunden:
C—51,26%	51, %
H— 3,27	3,09

Die Verbindung stellt demnach das Naphtyl-p. Bromphenyl-α-biazolonylmercaptan dar von der Formel:



Der grössere in Alkali ungelöst gebliebene Teil wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhielt auf diese Weise kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 254°.

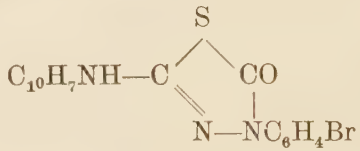
Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Analyse: I. 0,2035 g Substanz gaben 0,4021 g CO_2 und 0,0551 g H_2O

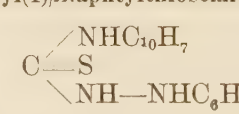
II. 0,2585 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 20,50 und 775,9 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_3SBrO$:		Gefunden:	
C_{18} = 216	— 54,27 %	53,85 %	—
H_{12} = 12	— 3,02	3,04	—
N_3 = 42	— 10,55	—	10,82
S = 32	— 8,04	—	—
O = 16	— 4,02	—	—
Br = 80	— 20,1	—	—
Summa 398	100		

Auf Grund dessen kommt diesem Körper als dem p. Bromphenyl β naphtylamidothiobiazolon folgende Konstitution zu:

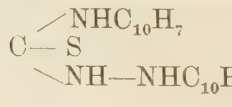


(1)Phenyl(4)βNaphtylthiosemicarbazid.



Nachdem dass β Naphtylsenföl mit p. Tolylhydrazin und p. Bromphenylhydrazin isomere Carbazide gegeben hatte, erhielt man bei zahlreichen Versuchen mit Phenylhydrazin keine isomeren Produkte. Man bekam den von Dixon dargestellten bei 191° schmelzenden Körper, der sich Umlagerungsversuchen gegenüber beständig erwies.

(1) (4) αβDinaphtylthiosemicarbazid.



Aus der Lösung von molekularen Mengen α Naphtylhydrazin und β Naphtylsenföl erhielt man eine flockige schwach gelblich gefärbte Masse. Dieselbe wurde beim Auswaschen mit Alkohol schneeweiss und zeigte den Schmelzpunkt 179°.

Die Verbindung geht in Alkohol nur schwer in Lösung, leichter in Aceton, Eisessig und Chloroform.

Analyse 0.3215 g Substanz gaben 0,2214 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{21}H_{17}N_3S$

Mol. Gew. 343	Gefunden:
9,33% S	9,45%

Einwirkung von Phosgen auf (1)α(4)β Dinaphtylthiosemicarbazid.

Da dieser Harnstoff trotz seines relativ niedrigen Schmelzpunktes sich Umlagerungsversuchen gegenüber beständig erwiesen hatte, wurde er der Behandlung mit Chlorkohlenoxyd unterworfen. Es war vielleicht möglich, dass die α Verbindung in diesem Falle sich stabiler erwies. Allein das durch Einwirkung von Phosgen gewonnene Produkt zeigte keinen sauren Charakter. Bei der Behandlung mit Alkali und darauf folgenden Ansäuern bildete sich im Filtrat kein Niederschlag. Dies sprach also dafür, dass in dem Carbazid die β Verbindung vorlag.

Das gebildete Thiobiazolon wurde aus Benzol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt von 233°.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Wasser.

Der Körper stelt das β Naphtylamido α naphtylthiobiazolon dar.

Analyse: I. 0,1528 g Substanz gaben 0,3822 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

II. 0,2975 g Substanz gaben 30,4 ccm N bei 20° und 758,7 mm Barometerstand. Also berechnet für $C_{22} H_{15} N_3 SO$

Mol. Gew. 369	Gefunden:
C — 68,29%	68,19
H — 4,07	4,31
N — 11.38	11,67.

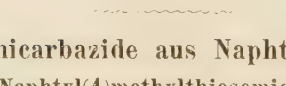
(1,4) Di βnaphtylthiosemicarbazid.

Dieser Harnstoff wurde gewonnen aus einer Benzollösung von β Naphtylsenföl und β Naphtylhydrazin. Der Schmelzpunkt des in gelben Blättchen krystallisierenden Produktes betrug 187°.

Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Ligroïn, Aether, Alkohol.

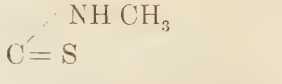
0,312 g Substanz gaben 0,2132 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21} H_{17} N_3 S$:	Gefunden:
9,33%	9,39.



Thiosemicarbazide aus Naphtylhydrazin.

(1) α Naphtyl(4)methylthiosemicarbazid.



Methylsenföl in Alkohol gelöst wurde allmählich zu der berechneten Menge α Naphtylhydrazinlösung

unter Kühlung hinzugefügt. Nach mehreren Tagen krystallisierte ein weisses krystallinisches Produkt aus, dessen Schmelzpunkt 195° betrug und beim Umkrystallisieren erhalten blieb.

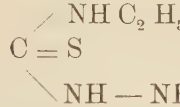
Der Harnstoff ist in der Kälte in Aceton, in der Wärme in Eisessig, Alkohol löslich, vom Wasser und Aether wird er nicht aufgenommen.

Berechnet für $C_{12} H_{13} N_3 S$

Mol. Gew. 231.	Gefunden
13,85% S	14,06

0,1792 g Substanz gaben 0,1833 g BaSo

(1) α **Naphtyl(4)aethylthiosemicarbazid.**



Gewonnen aus α Naphtylhydrazin und Aethylsenföl. Der Harnstoff zeigt grosse Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisiert erst nach Wochen als schmutzig braune Masse aus. In einer grösseren Menge Aether aufgenommen wurden beim langsamen Abdunsten grosse, helle monokline Tafeln erhalten. Schmelzpunkt 149°.

Der Harnstoff ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, vom Wasser bleibt er unangegriffen.

Analyse: 0,2313 g Substanz lieferten 0,2243 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13} H_{15} N_3 S$. Mol. Gew. 245.

13,06%	Gefunden: 13,31.

(1) α **Naphtyl(4)allylthiosemicarbazid.**

Nach dem völligen Abdunsten einer alkoholischen Lösung von Allylsenföl und α Naphtylhydrazin blieb eine schmutzig rot gefärbte Masse zurück. Dieselbe wurde beim Waschen mit wenig Alkohol schneeweiss und aus Aether umkrystallisiert erhielt man schöne hellgelbe Tälelchen.

Analyse: 0,2001 g Substanz lieferten 0,1825 g $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden
12,45% S.	12,49

Diese drei aus aliphatischen Senfölen dargestellten Carbazide lieferten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt keine isomeren Produkte.

(1) α Naphtyl(4)phenylthiosemicarbazid.

Freund (Ber. 24. 2. 4178) erhielt durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von α Naphtylhydrazin mit Phenylsenföl einen Harnstoff vom Schmelzpunkt 135°. Ich erhielt, trotzdem dass ich jede Wärme mied, denselben Körper. Nahm man das Carbazid in Alkohol auf und setzte zwei bis drei Tropfen Salzsäure dazu, so krystallisierten aus dem erhitzten Produkt lange weisse Nadeln aus, vom Schmelzpunkt 220°.

Das Produkt ist in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Wärme löslich, von Aceton und Ligroïn wird es nicht gelöst. Die Analyse ergab das Vorliegen des Carbazids.

0,2373 g Substanz lieferten 0,1784 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3S$

Mol. Gew. 293.	Gefunden
10,92%	11,13%.

Molekular-Gewichtsbestimmung.

Es war nunmehr die Möglichkeit vorhanden, dass beim Erhitzen mit Salzsäure eine Polymerisation eingetreten war. Zur Entscheidung dieser Frage nahm man mehrere Molekulargewichtsbestimmmungen nach Raoult vor. Für das niedrig schmelzende Carbazid konnte man Eisessig als Lösungsmittel anwenden.

$$M = 100.\ K\ \frac{g}{G\,(t-t_1)}$$

M = Moleculargewicht = 293
K = Moleculardepression für Eisessig 38,6
G = Gewicht des Eisessigs = 22,4 g
g = Gewicht der Substanz = 0,3138 g
$t-t_1$ = Gefrierpunktserniedrigung = 0,205°

Berechnet	Gefunden
293	264

Es wurde nunmehr noch eine Bestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung vorgenommen. Als Lösungsmittel diente Alkohol.

G = 17,78
g = 0,4493
t_1-t = 0,095°

Berechnet 293 Gefunden 306.

Die höher schmelzende β Verbindung gab folgende Werte.

G = 18,58 g
g = 0,4893 g
t_1-t = 0,08 Entsprechend 311.

Demzufolge dürfte den beiden Carbaziden folgende Konstitution zukommen:

α Verbindung

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad NHC_6H_5 \\ HS-C \\ \qquad\quad \diagdown\!\!\diagdown \\ \qquad\qquad N-NHC_{10}H_7 \end{array}$$

Schmelzpunkt 135°

β Verbindung

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad \diagup SH \\ C_6H_5NH-C \\ \qquad\qquad\qquad\quad N-NHC_{10}H_7 \end{array}$$

Schmelzpunkt 220°.

Einwirkung von Phosgen auf Naphtylphenylthiosemicarbazid.

Freund hat durch Uebergiessen des bei 135° schmelzenden Harnstoffs mit Phosgenlösung das α Naphtylanilidothiobiazolon dargestellt von der Konstitution:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7N - N \\ \quad\;\; | \qquad\quad \| \\ \quad\;\; CO \quad C-NHC_6H_5 \\ \qquad\quad S \end{array}$$

Ich wiederholte den Versuch unter Benutzung der von Marckwald bei der Darstellung der Imidobiazolonyl-μmercaptane gemachten Beobachtungen. Beim Behandeln des durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd gewonnenen Produktes mit Sodalösung und beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure entstand jedoch nur eine ganz unbedeutende Menge eines Niederschlags. In diesem Falle müsste also die Phosgenlösung eine vollständige Umlagerung herbeigeführt haben, was bei den Carbaziden des β Naphtylsenföls ja auch zum grössten Teile der Fall gewesen war.

Das Rohprodukt wurde in der von Freund angegebenen Weise weiter behandelt, und man erhielt aus der heissen Lösung in Eisessig weisse hübsch ausgebildete Nädelchen vom Schmelzpunkt 224°. Freund

gab als Schmelzpunkt 219° an und ich nahm deshalb zur Sicherheit noch eine Stickstoffbestimmung vor.

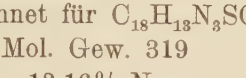
0,3275 g Substanz lieferten 37,8 ccm N bei 771,8 mm Barometerstand und 19°.

Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3SO$

Mol. Gew. 319	Gefunden
13,16 % N	13,36.

Bei Behandlung des bei 220° schmelzenden Harnstoffs mit Phosgen erhielt man das gleiche Thiobiazolon.

(1)αNaphtyl(4)o.Tolylthiosemicarbazid.



Aus der roten Lösung der molekularen Mengen von αNaphtylhydrazin und o.Tolylsenföl setzten sich nach mehrtägigem Stehen unter der Vacuumglocke gelbe Krystallkrusten ab.

Das Carbazid ist in der Wärme löslich in Benzol. Toluol, Alkohol und in Eisessig schon in der Kälte.

0,2372 g Substanz gaben 0,184 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}S_{17}N_3S$

Mol. Gew. 307:	Gefunden:
10,41 % S	10,66.

(1)αNaphtyl(4)p.Tolylthiosemicarbacid.

Erhalten aus der alkoholischen Lösung von p.-Tolylsenföl und α Naphtylhydrazin. Der Schmelzpunkt liegt bei 169°.

Löslich in der Kälte in Aceton und Aethylacetat. in der Wärme in Alkohol und Chloroform.

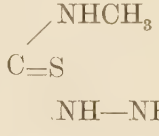
0,1104 g Substanz gaben 0,1594 g $BaSO_4$.
Berechnet 10,42 % S. Gefunden 10,36.

(1)βNaphtyl(4)methylthiosemicarbazid.

Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung von β Naphtylhydrazin und Methylsenföl fällt sofort ein dichtes weisses Krystallpulver nieder.

Das Produkt ist in Alkohol, Benzol nur schwer löslich, von Aceton wird es in der Wärme leicht aufgenommen. Schmelzpunkt 209°.

0,2417 g Substanz lieferten 0,2479 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{12}H_{13}N_3S$
Mol. Gew. 231. Gefunden:
13,85 % S. 14,07.

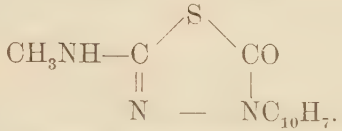


Einwirkung von Phosgen auf (1)βNaphtyl-(4)-methylthiosemicarbazid.

Beim Verdunsten der Phosgenlösung blieb ein weicher gelblicher Rückstand übrig. Durch Behandeln mit Alkali und darauf Ansäuern mit Salzsäure liess sich kein Produkt isolieren. Die ganze Masse wurde nunmehr in Alkohol zum Umkrystallisieren gebracht. Aus dem alkoholischen Filtrat setzten sich nach längerem Stehen schmutzig rote Krusten ab. Dieselben wurden nochmals aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt auf diese Weise hellrot gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkte 153°.

Löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

Die Verbindung ist das Naphtylmethylamidothiobiazolon.



Analyse: I. 0,2291 g Substanz gaben 0,209 g $BaSO_4$. II. 0,1932 g Substanz gaben 0,4317 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.
III. 0,1745 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 755,9 mm Barometerstand und 20°.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3SO$.

Mol. Gew. 257:			Gefunden:
C_{13} = 156	—	60,7	60,81 — —
H_{11} = 11	—	4,28	4,36 — —
N_3 = 42	—	16,34	— 16,13 —
S = 32	—	12,46	— — 12,2
O = 16	—	6,22	—
Summa 257		100,00	

(1) β **Naphtyl** *(4)* **aethylthiosemicarbaxid.**

Ein in weissen Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkte 169°.

Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Benzol.

0,1752 g Substanz gaben 0,1685 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
13,06 % S	13,18.

(1)*β* **Naphtyl** (4) **allylthiosemicarbazid.**

Schmelzpunkt 155°. Dargestellt von Avenarius (Ber. 24. 1. 269).

(1) β **Naphtyl** (4) **phenylthiosemicarbazid.**

Schmelzpunkt 202°. Dargestellt von Freund (Ber. 24. 2. 4178).

(1) β **Naphtyl** (4) **o.Tolylthiosemicarbazid.**

Hellgelbe krystallinische Masse aus β Naphtylhydrazin und o. Tolylsenföl gewonnen. Schmelzpunkt 192°.

Der Harnstoff ist in Alkohol, Essigäther, Benzol löslich, unlöslich in Aether und Ligroïn.

0,2503 g Substanz gaben 0,187 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3S$.

Mol. Gew. 307:	Gefunden:
10,42 % S.	10,27.

(1) β **Naphtyl** (4) **p.Tolylthiosemicarbazid.**

Aus der roten alkoholischen Lösung schieden sich dichte weisse Flocken ab, deren Schmelzpunkt 195° betrug.

In Aceton, Eisessig, Alkohol löslich, von Wasser wurde es selbst in der Wärme nicht aufgenommen.

0,2927 g Substanz gaben 0,2213 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
10,42 % S.	10,39.

Bei sämtlichen Harnstoffen wurden Umlagerungsversuche unternommen, teils durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, teils durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Die Thiosemicarbazide der Naphtalinreihe scheinen demnach nicht mit der Regelmässigkeit Isomerieen aufzuweisen, wie es bei den entsprechenden Körpern der Benzolreihe der Fall war.

Vielleicht gelingt es, indem man andere Versuchsbedingungen einhält, noch weitere Fälle von Stereoisomerie aufzudecken.

Vorliegende Versuche wurden im II. chemischen Institut der Königlichen Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungs-Rat Prof. Dr. H. Landolt für das mir bewiesene Wohlwollen während der Zeit meiner Arbeiten in seinem Institut zu danken. Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Dr. Berndt und Herrn Privatdocenten Dr. Marckwald für die mir zu Teil gewordene Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Theorie von V. Meyer über die Ursache der Isomerie bei Stickstoffverbindungen verdient den Vorzug vor der von Hantzsch und Werner aufgestellten Theorie.

II.

Die Lunge'sche Ansicht über den Vorgang in den Bleikammern steht mit den Thatsachen besser im Einklang als die Raschig'sche.

III.

Für den Leiter einer chemischen Fabrik oder eines ähnlichen industriellen Unternehmens dürfte heutzutage die akademische Vorbildung unerlässlich sein.

Vita.

Natus sum, Hugo Biermann, in urbe rhenana Crefeld die XIII mensis Decembris anni MDCCCLXXI patre Gustavo, quem mortuum esse valde lugeo, matre Albertina e gente von Königshoven, quam vivam magnopere veneror. Fidei addictus sum evangelicae. Inde ab anno MDCCCLXXX ad MDCCCLXXXXI litteris imbutus testimonio maturitatis gymnasii realis Crefeldensis accepto Monachiae et Berolini per semestria septem rebus philosophicis, physicis, mathematicis, maxime chemicis operam dedi.

Docuerunt me viri doctissimi, praeclarissimi, spectatissimi Monachienses: von Bayer, Groth, Lommel, Krüss, von Pechmann; Berolinenses: Dilthey, Fischer, Freund, Klein, Landolt, Rimbach, Tiemann, Zeller.

Quibus omnibus praeceptoribus gratias ago quam maximas, praecipue viris illustrissimis Krüss, Landolt, qui in experimentis chemicis summa liberalitate et humanitate me adiuvabant.